

**Express Mail Label Number ER654099322US**

Docket No. 2003DE419

Patent

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Bettina SIGGELKOW, et al. : Attorney Docket: 2003DE419  
Serial No.: to be Assigned :  
Filed: April 21, 2004 :  
For: Demulsifiers for Mixtures of Middle Distillates With Fuel Oils  
of Vegetable or Animal Origin

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Mail Stop: Patent Application  
Commissioner for Patents  
P. O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

In accordance with 35 U.S.C. 119 and the International Convention, the priority and benefit of the filing date of the following foreign patent application mentioned in the declaration of this application is hereby claimed:

Country: Germany  
Application No. 103 19 028.7  
Filing Date: 28 April 2003

The certified copy of the above-mentioned patent application is attached.

Respectfully submitted,

  
Anthony A. Bisulca, Reg. No. 40,913

**(CUSTOMER NUMBER 25,255)**

Clariant Corporation  
Industrial Property Department  
4000 Monroe Road  
Charlotte, NC 28205  
Phone 704 331-7151  
Fax 704 331-7707

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 19 028.7

**Anmeldetag:** 28. April 2003

**Anmelder/Inhaber:** Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:** Demulgatoren für Mischungen aus Mitteldestillaten mit Brennstoffölen pflanzlichen oder tierischen Ursprungs

**IPC:** C 10 L, B 01 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. Oktober 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Schäfer

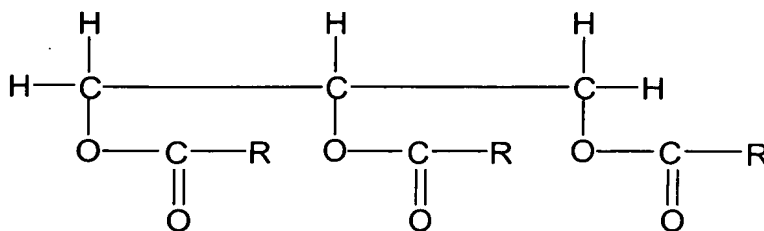
## Beschreibung

- 5 Demulgatoren für Mischungen aus Mitteldestillaten mit Brennstoffölen pflanzlichen oder tierischen Ursprungs

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Additivs als Demulgator für Mischungen aus Mitteldestillaten mit pflanzlichen oder tierischen Brennstoffölen und  
10 entsprechend additivierte Brennstofföle.

Im Zuge abnehmender Welterdölreserven und der Diskussion um die Umwelt beeinträchtigenden Konsequenzen des Verbrauchs fossiler und mineralischer Brennstoffe steigt das Interesse an alternativen, auf nachwachsenden Rohstoffen  
15 basierenden Energiequellen. Dazu gehören insbesondere native Öle und Fette pflanzlichen oder tierischen Ursprungs. Dies sind in der Regel Triglyceride von Fettsäuren mit 10 bis 24 C-Atomen, die einen den herkömmlichen Brennstoffen vergleichbaren Heizwert haben, aber gleichzeitig als biologisch abbaubar und umweltverträglich eingestuft werden.

20 Aus tierischem oder pflanzlichem Material erhaltene Öle sind hauptsächlich Stoffwechselprodukte, die Triglyceride von Monocarbonsäuren umfassen, z.B. Säuren mit 10 bis 25 Kohlenstoffatomen, und der Formel



entsprechen, in der R ein aliphatischer Rest mit 10 bis 25 Kohlenstoffatomen ist, der gesättigt oder ungesättigt sein kann.

- 30 Im allgemeinen enthalten solche Öle Glyceride von einer Reihe von Säuren, deren

Anzahl und Sorte mit der Quelle des Öls variiert, und sie können zusätzlich Phosphoglyceride enthalten. Solche Öle können nach im Stand der Technik bekannten Verfahren erhalten werden.

- 5 Auf Grund der teilweise unbefriedigenden physikalischen Eigenschaften der Triglyceride ist die Technik dazu übergegangen, die natürlich vorkommenden Triglyceride in Fettsäureester niederer Alkohole wie Methanol oder Ethanol zu überführen. Zum Stand der Technik gehören auch Mischungen aus Mitteldestillaten mit pflanzlicher oder tierischer Herkunft ("Biobrennstofföle").

10

EP-B-0 665 873 offenbart eine Brennstoffölszusammensetzung, die einen Biobrennstoff, ein Brennstofföl auf Erdölbasis und ein Additiv umfasst, welches (a)




ein öllösliches Ethylencopolymer oder (b) ein Kammpolymer oder (c) eine polare Stickstoffverbindung oder (d) eine Verbindung, in der mindestens eine im

15

wesentlichen lineare Alkylgruppe mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen mit einem nicht polymeren organischen Rest verbunden ist, um mindestens eine lineare Kette von Atomen zu liefern, die die Kohlenstoffatome der Alkylgruppen und ein oder mehrere nicht endständige Sauerstoffatome einschließt, oder (e) eine oder mehrere der Komponenten (a), (b), (c) und (d) umfasst.

20

Ein Hindernis für die Verwendung von Mischungen aus Mitteldestillaten und Biobrennstoffölen ist deren starke Neigung, mit Wasser stabile Emulsionen einzugehen. Solche Emulsionen bewirken in der Verteilungskette der Brennstofföle  sowie bei deren Verwendung in Kraftfahrzeugen Korrosionsprobleme.

25

Aufgabe dieser Erfindung war es somit, einen geeigneten Demulgator für Mischungen aus Mitteldestillaten und Biobrennstoffölen zu finden.

- 30 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Ethylencopolymere, die hydrophile Substituenten enthalten, ausgezeichnete Demulgatoren für solche Mischungen sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein Brennstofföl, enthaltend einen größeren Anteil einer Mischung aus

A) einem Mitteldestillat-Brennstofföl, und

- B) einem Biobrennstofföl,  
sowie einem kleineren Anteil
- C) eines öllöslichen Copolymers aus Ethylen und mindestens 0,2 bis 35 mol-%  
einer weiteren olefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens eine freie  
5 Hydroxylgruppe enthält, und das eine OH-Zahl von 10 bis 300 mg KOH/g  
aufweist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des unter C) definierten  
Copolymers als Demulgator in Mischungen aus Mitteldestillat-Brennstoffölen mit  
10 Biobrennstoffölen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Demulgierung von  
Mischungen aus Mitteldestillat-Brennstoffölen mit Biobrennstoffölen, indem man den  
Mischungen das oben definierte Copolymer zusetzt.


15


Als Bestandteil A) werden Mitteldestillat-Brennstofföle verwendet. Damit bezeichnet  
man insbesondere solche Mineralöle, die durch Destillation von Rohöl gewonnen  
werden und im Bereich von 120 bis 450°C sieden, beispielsweise Kerosin, Jet-Fuel,  
Diesel und Heizöl. Vorzugsweise werden solche Mitteldestillate verwendet, die  
20 weniger als 350 ppm Schwefel, besonders bevorzugt weniger als 200 ppm Schwefel  
insbesondere weniger als 50 ppm Schwefel und in speziellen Fällen weniger als 10  
ppm Schwefel enthalten. Es handelt sich dabei im allgemeinen um solche  
Mitteldestillate, die einer hydrierenden Raffination unterworfen wurden, und die  
daher nur geringe Anteile an polyaromatischen und polaren Verbindungen enthalten.

25 Vorzugsweise handelt es sich um solche Mitteldestillate, die 95 %-  
Destillationspunkte unter 370°C, insbesondere 350°C und in Spezialfällen unter  
330°C aufweisen. Vorzugsweise haben die Mitteldestillate Aromatengehalte von  
unter 28 Gew.-%, insbesondere unter 20 Gew.-%.

30 Als Bestandteil B) werden Biobrennstofföle verwendet. In einer bevorzugten  
Ausführungsform handelt es sich bei dem Biobrennstofföl, das häufig auch als  
„Biodiesel“ oder „Biokraftstoff“ bezeichnet wird, um Fettsäurealkylester aus  
Fettsäuren mit 14 bis 24 C-Atomen und Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Gewöhnlich  
enthält ein größerer Teil der Fettsäuren ein, zwei oder drei Doppelbindungen.

Besonders bevorzugt handelt es sich z.B. um Rapsölsäuremethylester und speziell um Mischungen, die Raps-, Sonnenblumen- und/oder Sojaölfettsäuremethylester enthalten.

- 5 Beispiele für Öle, die sich von tierischem oder pflanzlichem Material ableiten, und die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet werden können, sind Rapsöl, Korianderöl, Sojaöl, Baumwollsaamenöl, Sonnenblumenöl, Ricinusöl, Olivenöl, Erdnussöl, Maisöl, Mandelöl, Palmkernöl, Kokosnussöl, Sojaöl, Senfsamenöl, Rindertalg, Knochenöl und Fischöle. Weitere Beispiele schließen Öle
- 10 ein, die sich von Weizen, Jute, Sesam, Scheabbaumnuß, Arachisöl und Leinöl ableiten und können aus diesen nach im Stand der Technik bekannten Verfahren abgeleitet werden. Außerdem können Öle verwendet werden, welche aus
-  gebrauchten Altölen, wie Fritieröl gewonnen wurden. Rapsöl, das eine Mischung von mit Glycerin partiell veresterten Fettsäuren ist, ist bevorzugt, da es in großen
- 15 Mengen erhältlich ist und in einfacher Weise durch Auspressen von Rapssamen erhältlich ist. Des weiteren sind die ebenfalls weit verbreiteten Öle von Sonnenblumen und Soja sowie deren Mischungen mit Rapsöl bevorzugt.

- Als niedrigere Alkylester von Fettsäuren kommen die folgenden in Betracht,
- 20 beispielsweise als handelsübliche Mischungen: Die Ethyl-, Propyl-, Butyl- und insbesondere Methylester von Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitolsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Ricinolsäure,
-  Elaeostearinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Eicosansäure, Gadoleinsäure,
- 25 Docosansäure oder Erucasäure, die bevorzugt eine Iodzahl von 50 bis 150, insbesondere 90 bis 125 haben. Mischungen mit besonders vorteilhaften Eigenschaften sind solche, die hauptsächlich, d. h. zu mindestens 50 Gew.-%, Methylester von Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und 1, 2 oder 3 Doppelbindungen enthalten. Die bevorzugten niedrigeren Alkylester von Fettsäuren
- 30 sind die Methylester von Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und Erucasäure.

Handelsübliche Mischungen der genannten Art werden beispielsweise durch Spaltung und Veresterung von tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen durch ihre Umesterung mit niedrigeren aliphatischen Alkoholen erhalten. Zur Herstellung

von niedrigeren Alkylestern von Fettsäuren ist es vorteilhaft, von Fetten und Ölen mit hoher Iodzahl auszugehen, wie beispielsweise Sonnenblumenöl, Rapsöl, Korianderöl, Castoröl (Ricinusöl), Sojaöl, Baumwollsaamenöl, Erdnussöl oder Rindertalg. Niedrigere Alkylester von Fettsäuren auf Basis einer neuen Rapsölsorte, deren Fettsäurekomponente zu mehr als 80 Gew.-% von ungesättigten Fettsäuren mit 18 Kohlenstoffatomen abgeleitet ist, sind bevorzugt.

Das Mischungsverhältnis der Bestandteile A und B kann beliebig variieren. Es liegt vorzugsweise zwischen A:B = 99,9:0,1 und 0,1:99,9, insbesondere 99:1 bis 1:99, speziell 95:5 bis 5:95, beispielhaft 85:15 bis 15:85 oder 80:20 bis 20:80.

Bestandteil C) ist ein Ethylencopolymer. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Copolymer eine OH-Zahl von 20 bis 250, insbesondere 25 bis 200 mg KOH/g auf. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Copolymer ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 700 bis 10.000 g/mol auf.

Bei den olefinisch ungesättigten Verbindungen, die neben Ethylen im Copolymer enthalten sind, handelt es sich vorzugsweise um Vinylester, Acrylester, Mono- und Diester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, Methacrylester, Alkylvinylether und/oder Alkene, die Hydroxyalkyl-, Hydroxyalkenyl-, Hydroxycycloalkyl- oder Hydroxyarylreste tragen. Diese Reste enthalten wenigstens eine Hydroxylgruppe, die an einer beliebigen Stelle des Restes stehen kann, bevorzugt aber am Kettenende ( $\omega$ -Stellung) bzw. in para-Stellung bei Ringsystemen steht.

Bei den Vinylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 1



worin  $R^1$   $C_1$ - $C_{30}$ -Hydroxyalkyl, vorzugsweise  $C_1$ - $C_{12}$ -Hydroxyalkyl, speziell  $C_2$ - $C_6$ -Hydroxyalkyl sowie die entsprechenden Hydroxyoxalkylreste bedeutet. Geeignete Vinylester umfassen 2-Hydroxyethylvinylester,  $\alpha$ -Hydroxypropylvinylester, 3-Hydroxypropylvinylester und 4-Hydroxybutylvinylester sowie Diethylenglykolmonovinylester.

Bei den Acrylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 2



- 5    worin  $\text{R}^2$  Wasserstoff oder Methyl und  $\text{R}^3$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Hydroxyalkyl, vorzugsweise  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Hydroxyalkyl, speziell  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Hydroxyalkyl sowie die entsprechenden Hydroxyoxalkylreste bedeutet. Geeignete Acrylester umfassen Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisopropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und
- 10    Glycerinmonoacrylat. Genauso geeignet sind die entsprechenden Ester der Methacrylsäure, sowie Ester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure mit Diolen.

Bei den Alkylvinylethern handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der

- 15    Formel 3



- worin  $\text{R}^4$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Hydroxyalkyl, vorzugsweise  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Hydroxyalkyl, speziell  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Hydroxyalkyl sowie die entsprechenden Hydroxyoxalkylreste bedeutet.
- 20    Geeignete Alkylvinylether umfassen 2-Hydroxyethylvinylether, Hydroxypropylvinylether, Hexandiolmonovinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, Diethylenglykolmonovinylether und Cyclohexandimethanolmonovinylether.

Bei den Alkenen handelt es sich vorzugsweise um einfach ungesättigte

- 25    Hydroxykohlenwasserstoffe mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und speziell 5 bis 12 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkene umfassen Dimethylvinylcarbinol (= 2-Methyl-3-buten-2-ol), Allyloxypropandiol, 2-Buten-1,4-diol, 1-Buten-3-ol, 3-Buten-1-ol, 2-Buten-1-ol, 1-Penten-3-ol, 1-Penten-4-ol, 2-Methyl-3-buten-1-ol, 1-Hexen-3-ol, 5-Hexen-1-ol und 7-Octen-1,2-diol.

30

Zur Verwendung als Demulgator sind ebenfalls Copolymere, enthaltend Struktureinheiten, die sich aus Ethylen und Vinylalkohol ableiten, geeignet. Copolymere dieser Art können hergestellt werden, indem man ein Copolymer,

enthaltend Struktureinheiten, die sich von Ethylen und Vinylacetat ableiten, teilweise oder vollständig hydrolysiert.

- Desgleichen können Copolymere, die sich von Ethylen und Glycidylresten tragenden
- 5 Monomeren, wie z.B. Glycidyl(meth)acrylat oder Glycidylallylether ableiten, nach Hydrolyse mit Wasser, Alkoholen, wie Methanol oder Glykol bzw. Aminen, wie z.B. Ammoniak, Methylamin, Ethanolamin oder Diethanolamin erfindungsgemäß verwendet werden.
- 10 Weiterhin lässt sich eine Demulgierung in erfindungsgemäßer Weise durch Verwendung von Ethylencopolymeren erzielen, die oxalkylierte Säuregruppen enthalten. Dazu geeignete Ethylencopolymere sind beispielsweise solche mit
- 15 Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid. Dazu werden diese säuregruppenhaltigen Copolymere an den Säuregruppen mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylenoxiden oxalkyliert. Bevorzugte Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid. Die Oxalkylierung erfolgt vorzugsweise mit einem Einsatz von 0,5 bis 10 mol, insbesondere 1 bis 5 mol und speziell 1 bis 2 mol Alkylenoxid pro mol Säuregruppe.
- 20 Der molare Anteil an hydroxyfunktionalisierten Comonomeren am Copolymeren beträgt vorzugsweise 0,5 bis 15 %, insbesondere 1 bis 12 %.

Die Schmelzviskositäten der erfindungsgemäßen Copolymere bei 140°C liegen

25 vorzugsweise unterhalb 10.000 mPas, insbesondere zwischen 10 und 1000 mPas und speziell zwischen 15 und 500 mPas.

Die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten neben Ethylen mindestens ein Comonomer mit Hydroxylgruppen. Sie können noch weitere, beispielsweise ein, zwei oder drei weitere olefinisch ungesättigte Comonomere enthalten. Solche olefinisch

30 ungesättigten Comonomere sind beispielsweise Vinylester, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylester, Methacrylester, Vinylether oder Olefine. Besonders bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylester von Neocarbonsäuren mit 8, 9, 10, 11 oder 12 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugte Acryl- und Methacrylester sind solche mit Alkoholen mit 1 bis

20 Kohlenstoffatomen, insbesondere von Methanol, Ethanol, Propanol, n-Butanol, iso-Butanol und tert.-Butanol. Besonders bevorzugte Vinylether, sind Hydroxyvinylether. Besonders bevorzugte Olefine sind solche mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, speziell Propen, Isobutylen, Diisobutylen, Norbornen, 4-Methylpenten-1 und Hexen. Besonders bevorzugt sind Terpolymere aus Ethylen, einem hydroxyfunktionalisierten Comonomer und entweder Vinylacetat oder einem Vinylester einer Neocarbonsäure mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen. Enthalten die Copolymeren ein weiteres Comonomer, so beträgt dessen molarer Anteil vorzugsweise bis zu 18 %, insbesondere bis zu 12 %.

10

Die Copolymerisation der Comonomeren erfolgt nach bekannten Verfahren (vgl. hierzu z.B. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, Seiten 169 bis 178). Geeignet sind die Polymerisation in Lösung, in Suspension, in der Gasphase und die Hochdruckmassepolymerisation. Vorzugsweise wendet man die Hochdruckmassepolymerisation an, die bei Drücken von 50 bis 400 MPa, vorzugsweise 100 bis 300 MPa und Temperaturen von 50 bis 350°C, vorzugsweise 100 bis 300°C, durchgeführt wird. Die Reaktion der Comonomeren wird durch Radikale bildende Initiatoren (Radikalkettenstarter) eingeleitet. Zu dieser Substanzklasse gehören z.B. Sauerstoff, Hydroperoxide, Peroxide und Azoverbindungen wie Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(2-ethylhexyl)-peroxidicarbonat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Di-(t-butyl)peroxid, 2,2'-Azo-bis(2-methylpropanonitril), 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril). Die Initiatoren werden einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Comonomerengemisch, eingesetzt.

Die gewünschte Schmelzviskosität der Copolymerisate wird bei gegebener Zusammensetzung des Comonomerengemisches durch Variation der Reaktionsparameter Druck und Temperatur und gegebenenfalls durch Zusatz von Moderatoren eingestellt. Als Moderatoren haben sich Wasserstoff, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z.B. Propan, Aldehyde, z.B. Propionaldehyd, n-Butyraldehyd oder Isobutyraldehyd, Ketone, z.B. Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon oder Alkohole, z.B. Butanol, bewährt. In

Abhängigkeit von der angestrebten Viskosität werden die Moderatoren in Mengen bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Comonomerengemisch, angewandt.

- 5 Die Hochdruckmassepolymerisation wird in bekannten Hochdruckreaktoren, z.B. Autoklaven oder Rohrreaktoren diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt, besonders bewährt haben sich Rohrreaktoren. Lösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, Benzol oder Toluol, können im Reaktionsgemisch enthalten sein, wenngleich sich die lösungsmittelfreie
- 10 Arbeitsweise besonders bewährt hat. Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Polymerisation wird das Gemisch aus den Comonomeren, dem Initiator und, sofern eingesetzt, dem Moderator, einem Rohrreaktor über den Reaktoreingang sowie über einen oder mehrere Seitenäste zugeführt. Hierbei können die Comonomerenströme unterschiedlich zusammengesetzt sein (EP-B-0 271 738).

15

Die Copolymere C) werden den A) und B) enthaltenden Mischungen in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 1 Gew.-% und speziell 0,01 bis 0,05 Gew.-% zugesetzt. Dabei können sie als solche oder auch gelöst bzw. dispergiert in Lösemitteln, wie z.B. aliphatischen und/oder aromatischen

- 20 Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen wie z.B. Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Decan, Pentadecan, Benzinfraktionen, Kerosin, Naphtha, Diesel, Heizöl, Isoparaffine oder kommerziellen Lösemittelgemischen wie Solvent Naphtha, ®Shellsol AB, ®Solvesso 150, ®Solvesso 200, ®Exxsol-, ®Isopar- und ®Shellsol D-
- 25 Typen eingesetzt werden. Bevorzugt sind sie in Brennstofföl tierischen oder pflanzlichen Ursprungs auf Basis von Fettsäurealkylestern gelöst. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Additive 1 - 80 %, speziell 10 - 70 %, insbesondere 25 - 60 % Lösemittel.

- 30 Die Copolymere C) können dem zu additivierenden Öl gemäß im Stand der Technik bekannten Verfahren zugeführt werden. Wenn mehr als eine Copolymerkomponente verwendet werden soll, können solche Komponenten zusammen oder separat in beliebiger Kombination in das Öl eingebracht werden.

Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die

Copolymere C) auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Eigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind polare Verbindungen, die eine Paraffindispersierung bewirken (Paraffindispersatoren),

- 5 Alkylphenol-Aldehydharze, polymere Kaltfließverbesserer sowie öllösliche Amphiphile.

So haben sich Mischungen der Copolymere C) mit solchen Copolymerisaten hervorragend bewährt, die 10 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und 60 bis 90 Gew.-%

- 10 Ethylen enthalten. Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung setzt man die erfindungsgemäßen Additive in Mischung mit Ethylen/Vinylacetat/Vinyl-2-ethylhexanoat-Terpolymeren, Ethylen/Vinylacetat/ Neononansäurevinylester-Terpolymeren und/oder Ethylen-Vinylacetat/ Neodecansäurevinylester-Terpolymeren zur gleichzeitigen Verbesserung der Fließfähigkeit und Schmierwirkung von
- 15 Mineralölen oder Mineralöldestillaten ein. Die Terpolymerisate der 2-Ethylhexansäurevinylester, Neononansäurevinylester bzw. der Neodecansäurevinylester enthalten außer Ethylen 8 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 40 Gew.-% des jeweiligen langkettigen Vinylesters. Weitere bevorzugte Copolymere enthalten neben Ethylen und 10 bis 40 Gew.-% Vinylestern und/oder
- 20 1 bis 40 Gew.-% langkettige Vinylester noch 0,5 bis 20 Gew.-% Olefin mit 3 bis 10 C-Atomen wie z.B. Isobutylen, Diisobutylen, Propylen, Methylpenten oder Norbornen.

- Bei den Paraffindispersatoren handelt es sich vorzugsweise um niedermolekulare
- 25 oder polymere, öllösliche Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen wie z.B. Aminsalze, Imide und/oder Amide. Besonders bevorzugte Paraffindispersatoren enthalten Umsetzungsprodukte sekundärer Fettamine mit 8 bis 36 C-Atomen, insbesondere Dicocosfettamin, Ditalgfettamin und Distearylamin. Besonders bewährt haben sich Paraffindispersatoren, die durch Reaktion aliphatischer oder
- 30 aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden (vgl. US 4 211 534). Andere Paraffindispersatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Verbindungen, die

gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (vgl. EP-A-0 154 177), die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis-lactonen mit Aminen (vgl. EP-A-0 413 279 B1) und nach EP-A-0 606 055 A2 Umsetzungsprodukte von Terpolymeren auf Basis  $\alpha,\beta$ -ungesättigter

- 5 Dicarbonsäureanhydride,  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Verbindungen und Polyoxylalkylenether niederer ungesättigter Alkohole.

Als Co-Additive, die eine Paraffindispersierung bewirken sind beispielsweise Ester geeignet. Diese Ester leiten sich von Polyolen mit 3 oder mehr OH-Gruppen ab,

- 10 insbesondere von Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie die daraus durch Kondensation zugänglichen Oligomere mit 2 bis 10 Monomereinheiten wie z.B.

Polyglycerin. Die Polyole sind im allgemeinen mit 1 bis 100 mol Alkylenoxid, bevorzugt 3 bis 70, insbesondere 5 bis 50 mol Alkylenoxid pro mol Polyol umgesetzt. Bevorzugte Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid. Die

- 15 Alkoxylierung erfolgt nach bekannten Verfahren.

Die für die Veresterung der alkoxylierten Polyole geeigneten Fettsäuren haben vorzugsweise 8 bis 50, insbesondere 12 bis 30, speziell 16 bis 26 C-Atome.

Geeignete Fettsäuren sind beispielsweise Laurin-, Tridecan-, Myristin-, Pentadecan-,

- 20 Palmitin-, Margarin-, Stearin-, Isostearin-, Arachin- und Behensäure, Öl- und Erucasäure, Palmitolein-, Myristolein, Ricinolsäure, sowie aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnene Fettsäuremischungen. Bevorzugte Fettsäuremischungen enthalten mehr als 50% Fettsäuren mit mindestens 20 C-Atomen. Bevorzugt enthalten weniger

- als 50 % der zur Veresterung verwendeten Fettsäuren Doppelbindungen, insbesondere weniger als 10 %; speziell sind sie weitestgehend gesättigt. Unter weitestgehend gesättigt soll hier eine Iodzahl der verwendeten Fettsäure von bis zu 5 g I pro 100 g Fettsäure verstanden werden. Die Veresterung kann auch ausgehend von reaktiven Derivaten der Fettsäuren wie Estern mit niederen Alkoholen (z.B. Methyl- oder Ethylester) oder Anhydriden erfolgen.

30

Zur Veresterung der alkoxylierten Polyole können auch Gemische obiger Fettsäuren mit fettlöslichen, mehrwertigen Carbonsäuren eingesetzt werden. Beispiele für geeignete mehrwertige Carbonsäuren sind Dimerfettsäuren, Alkenylbernsteinsäuren

und aromatische Polycarbonsäuren sowie deren Derivate wie Anhydride und C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Ester. Bevorzugt sind Alkenylbernsteinsäuren und deren Derivate mit Alkylresten mit 8 bis 200, insbesondere 10 bis 50 C-Atomen. Beispiele sind Dodecenyl-, Octadecenyl- und Poly(isobutenyl)bernsteinsäureanhydrid. Bevorzugt werden die

5 mehrwertigen Carbonsäuren dabei zu untergeordneten Anteilen von bis zu 30 Mol-%, bevorzugt 1 bis 20 Mol-%, insbesondere 2 bis 10 Mol-% eingesetzt.

Ester und Fettsäure werden für die Veresterung bezogen auf den Gehalt an Hydroxylgruppen einerseits und Carboxylgruppen andererseits im Verhältnis 1,5:1

10 bis 1:1,5 eingesetzt, bevorzugt 1,1:1 bis 1:1,1, insbesondere equimolar. Die paraffindispersierende Wirkung ist besonders ausgeprägt, wenn mit einem Säureüberschuss von bis zu 20 Mol-%, speziell bis zu 10 Mol-%, insbesondere bis

zu 5 Mol-% gearbeitet wird.

15 Die Veresterung wird nach üblichen Verfahren durchgeführt. Besonders bewährt hat sich die Umsetzung von Polyolalkoxylat mit Fettsäure, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren wie z.B. para-Toluolsulfonsäure, C<sub>2</sub>- bis C<sub>50</sub>-Alkylbenzolsulfonsäuren, Methansulfonsäure oder sauren Ionenaustauschern. Die Abtrennung des Reaktionswassers kann destillativ durch Direktkondensation oder bevorzugt

20 mittels azeotroper Destillation in Anwesenheit organischer Lösemittel, insbesondere aromatischer Lösemittel wie Toluol, Xylol oder auch höher siedender Gemische wie ®Shellsol A, Shellsol B, Shellsol AB oder Solvent Naphtha erfolgen. Die Veresterung erfolgt bevorzugt vollständig, d.h. für die Veresterung werden 1,0 bis 1,5 mol

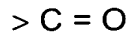
25 Fettsäure pro mol Hydroxylgruppen eingesetzt. Die Säurezahl der Ester liegt im allgemeinen unter 15 mg KOH/g, bevorzugt unter 10 mg KOH/g speziell unter 5 mg KOH/g.

Besonders bevorzugte Paraffindispersatoren werden durch Reaktion von Verbindungen, die eine Acylgruppe enthalten, mit einem Amin hergestellt. Bei

30 diesem Amin handelt es sich um eine Verbindung der Formel  $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ , worin R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sein können, und wenigstens eine dieser Gruppen für C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>36</sub>-Cycloalkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>-Alkenyl, insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Alkenyl oder Cyclohexyl steht, und die übrigen Gruppen entweder Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>36</sub>-Alkenyl, Cyclohexyl, oder eine Gruppe der Formeln  $-(\text{A-O})_x\text{-E}$

oder  $-(CH_2)_n-NYZ$  bedeuten, worin A für eine Ethylen- oder Propylengruppe steht, x eine Zahl von 1 bis 50, E = H,  $C_1-C_{30}$ -Alkyl,  $C_5-C_{12}$ -Cycloalkyl oder  $C_6-C_{30}$ -Aryl, und n 2, 3 oder 4 bedeuten, und Y und Z unabhängig voneinander H,  $C_1-C_{30}$ -Alkyl oder  $-(A-O)_x$  bedeuten. Unter Acylgruppe wird hier eine funktionelle Gruppe folgender

5 Formel verstanden:



Die Paraffindispergatoren können den Copolymeren C) beigemischt oder separat dem zu additivierenden Mitteldestillat zugesetzt werden.

10

Alkylphenol-Aldehyd-Harze sind prinzipiell bekannt und beispielsweise im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag 1988-92, Band 4, S. 3351ff.

beschrieben. Die Alkyl- oder Alkenylreste des Alkylphenols besitzen 6 - 24, bevorzugt 8 - 22, insbesondere 9 - 18 Kohlenstoffatome. Sie können linear oder  
15 bevorzugt verzweigt sein, wobei die Verzweigung sekundäre wie auch tertiäre Strukturelemente enthalten kann. Bevorzugt handelt es sich um n- und iso-Hexyl, n- und iso-Octyl, n- und iso-Nonyl, n- und iso-Decyl, n- und iso-Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl sowie Tripropenyl, Tetrapropenyl, Pentapropenyl und Polyisobutenyl bis  $C_{24}$ . Das Alkylphenol-Aldehyd-Harz kann auch bis zu 20 Mol-%  
20 Phenoleinheiten und/oder Alkylphenole mit kurzen Alkylketten wie z. B. Butylphenol enthalten. Für das Alkylphenol-Aldehydharz können gleiche oder verschiedene Alkylphenole verwendet werden.

Der Aldehyd im Alkylphenol-Aldehyd-Harz besitzt 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 4

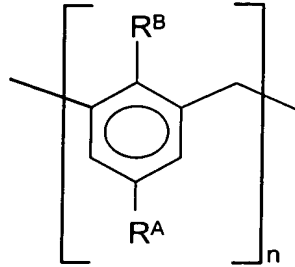
25 Kohlenstoffatome und kann weitere funktionelle Gruppen tragen. Bevorzugt ist er ein aliphatischer Aldehyd, besonders bevorzugt ist er Formaldehyd.

Das Molekulargewicht der Alkylphenol-Aldehyd-Harze beträgt vorzugsweise 350 - 10.000, insbesondere 400 - 5000 g/mol. Bevorzugt entspricht dies einem

30 Kondensationsgrad n von 3 bis 40, insbesondere von 4 bis 20. Voraussetzung ist hierbei, dass die Harze öllöslich sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei diesen

Alkylphenol-Formaldehydharzen um solche, die Oligo- oder Polymere mit einer repetitiven Struktureinheit der Formel



5

sind, worin  $\text{R}^A$  für  $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -Alkyl oder -Alkenyl,  $\text{R}^B$  für OH oder  $\text{O-(A-O)}_x\text{-H}$  mit  $\text{A} = \text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylen und  $x = 1$  bis 50, und  $n$  für eine Zahl von 2 bis 50, insbesondere 5 bis 40 steht.

- 10 Die Herstellung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze erfolgt in bekannter Weise durch basische Katalyse, wobei Kondensationsprodukte vom Resoltyp entstehen, oder durch saure Katalyse, wobei Kondensationsprodukte vom Novolaktyp entstehen.

- Die nach beiden Arten gewonnenen Kondensate sind für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet. Bevorzugt ist die Kondensation in Gegenwart von sauren Katalysatoren.
- 15

- Zur Herstellung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze werden ein Alkylphenol mit 6 - 24, bevorzugt 8 - 22, insbesondere 9 - 18 C-Atomen je Alkylgruppe, oder Gemische
- 20 hiervon und mindestens ein Aldehyd miteinander umgesetzt, wobei pro mol Alkylphenolverbindung etwa 0,5 - 2 mol, vorzugsweise 0,7 - 1,3 mol und insbesondere äquimolare Mengen Aldehyd eingesetzt werden.

- Geeignete Alkylphenole sind insbesondere n- und iso-Hexylphenol, n- und iso-Octylphenol, n- und iso-Nonylphenol, n- und iso-Decylphenol, n- und iso-Dodecylphenol, Tetradecylphenol, Hexadecylphenol, Octadecylphenol, Eicosylphenol, Tripropenylphenol, Tetrapropenylphenol und Polyi(isobutenyl)phenol bis  $\text{C}_{24}$ .
- 25

Die Alkylphenole sind vorzugsweise para-substituiert. Die Alkylphenole können einen oder mehrere Alkylreste tragen. Vorzugsweise sind sie zu höchstens 5 Mol-%, insbesondere zu höchstens 20 Mol-% und speziell höchstens 40 Mol-% mit mehr als einer Alkylgruppe substituiert. Bevorzugt tragen höchstens 40 Mol-%, insbesondere

5 höchstens 20 Mol-% der eingesetzten Alkylphenole in ortho-Position einen Alkylrest. Speziell sind die Alkylphenole in ortho-Position zur Hydroxylgruppe nicht mit tertiären Alkylgruppen substituiert.

Der Aldehyd kann ein Mono- oder Dialdehyd sein und weitere funktionelle Gruppen wie -COOH tragen. Besonders geeignete Aldehyde sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Butyraldehyd, Glutardialdehyd und Glyoxalsäure, bevorzugt ist Formaldehyd. Der Formaldehyd kann in Form von Paraformaldehyd oder in Form einer vorzugsweise

10 20 - 40 gew.-%igen wässrigen Formalinlösung eingesetzt werden. Es können auch entsprechende Mengen an Trioxan verwendet werden.

Die Umsetzung von Alkylphenol und Aldehyd erfolgt üblicherweise in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren, beispielsweise Alkalihydroxiden oder Alkylaminen, oder von sauren Katalysatoren, beispielsweise anorganischen oder organischen Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Sulfonsäure, Sulfamidosen oder

20 Halogenessigsäuren, und in Gegenwart eines mit Wasser ein Azeotrop bildenden organischen Lösungsmittels, beispielsweise Toluol, Xylol, höheren Aromaten oder Gemischen hiervon. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Temperatur von 90 bis 200°C, bevorzugt 100 - 160°C erhitzt, wobei das entstehende Reaktionswasser

25 während der Umsetzung durch azeotrope Destillation entfernt wird. Lösungsmittel, die unter den Bedingungen der Kondensation keine Protonen abspalten, können nach der Kondensationsreaktion in den Produkten bleiben. Die Harze können direkt oder nach Neutralisation des Katalysators eingesetzt werden, gegebenenfalls nach weiterer Verdünnung der Lösung mit aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen, z.B. Benzinfraktionen,

30 Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder Lösungsmitteln wie <sup>®</sup>Solvent Naphtha, <sup>®</sup>Shellsol AB, <sup>®</sup>Solvesso 150, <sup>®</sup>Solvesso 200, <sup>®</sup>Exxsol, <sup>®</sup>ISOPAR- und <sup>®</sup>Shellsol D-Typen.

Schließlich werden in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung die erfindungsgemäßen Additive zusammen mit Kammpolymeren verwendet. Hierunter versteht man Polymere, bei denen Kohlenwasserstoffreste mit mindestens 8, insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatomen an einem Polymerrückgrat

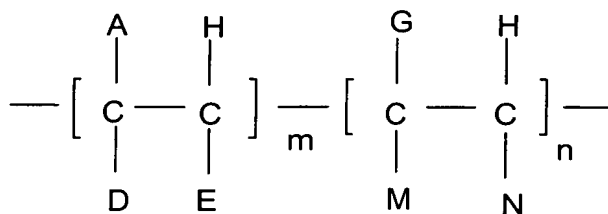
5 gebunden sind. Vorzugsweise handelt es sich um Homopolymere, deren Alkylseitenketten mindestens 8 und insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatome enthalten. Bei Copolymeren weisen mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 30 % der Monomeren Seitenketten auf (vgl. Comb-like Polymers-Structure and Properties; N.A. Platé and V.P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 ff).

10 Beispiele für geeignete Kammpolymere sind z.B. Fumarat/Vinylacetat-Copolymere (vgl. EP 0 153 176 A1), Copolymere aus einem C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>- $\alpha$ -Olefin und einem N-C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylmaleinsäureimid (vgl. EP-A-0 320 766), ferner veresterte Olefin/

Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polymere und Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen und veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid.

15

Kammpolymere können beispielsweise durch die Formel



20 beschrieben werden. Darin bedeuten

A R', COOR', OCOR', R''-COOR' oder OR';

D H, CH<sub>3</sub>, A oder R;

E H oder A;

G H, R'', R''-COOR', einen Arylrest oder einen heterocyclischen Rest;

25 M H, COOR'', OCOR'', OR'' oder COOH;

N H, R'', COOR'', OCOR, COOH oder einen Arylrest;

R' eine Kohlenwasserstoffkette mit 8-150 Kohlenstoffatomen;

R'' eine Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;

m eine Zahl zwischen 0,4 und 1,0; und

30 n eine Zahl zwischen 0 und 0,6.

Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der Copolymere C) mit polymeren Kaltfließverbesserern, Paraffindispersatoren, Kammpolymeren bzw. Harzen beträgt jeweils 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

- 5 Die Copolymere C) können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z. B. mit anderen Stockpunktniedrigern oder Entwachungshilfsmitteln, mit Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Lubricity-Additiven Schlamminhibitoren, Dehazern und Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points.

10

Beispiele



Charakterisierung der Testöle:

Die Bestimmung des CFPP-Werts erfolgt gemäß EN 116, die der Siedekenndaten

- 15 gemäß ASTM D-86 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015.

Tabelle 1: Analyse des verwendeten Biodiesel (im Folgenden auch "RME" genannt)

Kettenlängen	Anteil
Vorlauf	0,12
C <sub>12</sub>	0,01
C <sub>13</sub> + iso C <sub>14</sub>	0,01
C <sub>14</sub> : 0	0,05
C <sub>14</sub> :1	0,0
C <sub>15</sub> + iso-C <sub>16</sub>	0,05
C <sub>16</sub> : 0	4,64
C <sub>16</sub> : 1/2/3	0,28
C <sub>17</sub> + iso-C <sub>18</sub>	0,11
C <sub>18</sub> : 0	0,37
C <sub>18</sub> : 1 trans + cis	61,72
C <sub>18</sub> : 2 trans + cis	19,16
C <sub>18</sub> : 3	9,01

Kettenlängen	Anteil
C <sub>19</sub> + iso-C <sub>20</sub>	0,29
C <sub>20</sub> : 0	0,70
C <sub>20</sub> : 1/2/3	1,57
C <sub>21</sub> + iso C <sub>22</sub>	0,26
C <sub>22</sub> : 0	0,36
C <sub>22</sub> : 1/2/3	0,39
C <sub>24</sub> 0	0,15
C <sub>23</sub> + iso C <sub>24</sub>	0,16
C <sub>24</sub> : 1/2/3	0,18
Nachlauf	0,41
	100,00

Jod-Zahl errechnet aus GC

116

Tabelle 2: Charakterisierung der verwendeten Mitteldestillate

5

	F1	F2	F3	F4
Schwefelgehalt, ppm	7,9	4,9	32,0	900
Dichte, g/cm <sup>3</sup>	0,8436	0,8306	0,8348	0,8487
Siedebeginn, °C	209,9	143,9	209,1	203,7
Siedeende, °C	334,6	363,2	347,8	365,6
Siedebereich (90-20), °C	63,5	87,6	83,8	94,9
Aromatengehalt, Gew.-%	25,7	16,5	20,5	29,9

Charakterisierung der Copolymere

10 Folgende Copolymere wurden verwendet:

P1 E/VA 4-Hydroxybutylvinylether (4-HBVE)-Terpolymer (3577)

	P2	E/VeoVa-10/Hydroxypropylacrylat (HPA)-Terpolymer	(3365)
	P3	E/VA/Hydroxybutylvinylether (HBVE)- Terpolymer	(3659)
	P4	E/VA/Hydroxybutylvinylether (HBVE)- Terpolymer	(3636)
	P5	E/VA/Hydroxyethylvinylether (HEVE)- Terpolymer	(3691)
5	P6	E/VA/Hydroxypropylmethacrylat-Terpolymer	(3373)
	P7	E/VA/2-Metyl-3-buten-2-ol-Terpolymer	(3503)
	P8	E/VA-Copolymer	(3905)
	P9	E/VA/VeoVa10-Terpolymer	(4134)
	P10	E/VA/VeoVa10-Terpolymer	(4302)
10	VA = Vinylacetat		
	VeoVa 10 = Neodecansäurevinylester		

Die OH-Zahlen werden für die Zwecke vorliegender Erfindung gemäß DIN 53240 durch Umsetzung mit einer definierten Menge überschüssigem Acetanhydrid und anschließende Titration der gebildeten Essigsäure bestimmt.

Tabelle 3: Charakterisierung der Copolymere

Polymer	Vinylacetat	Gehalte in Gew.-% an		V <sub>140</sub> , mPa·s	OH-Zahl
		VeoVa 10	Hydroxy-Comonomer		
P1	29,1	-	4,2	53	20
P2	-	23,6	34,8	135	121
P3	22,2	-	13,7	88	66
P4	24,1	-	7,3	99	35
P5	21	-	11,5	96	71
P6	11,3	-	36,6	169	112
P7	26,4	-	0,77	131	5
P8	32	-	-	125	0
P9	31	8	-	110	0
P10	31,5	4,1	-	170	0

## Wirksamkeit als Demulgator

Die Prüfung der Emulgierneigung von Additiven erfolgt gemäß ASTM D 1094-85.

80 ml eines Dieselmotortreibstoffs werden in einem 100 ml Standzylinder mit 250 ppm des

- 5 zu testenden Additivs versetzt und 15 Minuten bei 60°C temperiert und dann geschüttelt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 2 ml Pufferlösung hinzugegeben und 2 Minuten geschüttelt. Nach 5 Minuten wird die Probe optisch nach folgenden Kriterien beurteilt:

10

Bewertung der Trennschicht	Bewertung der Phasentrennung
1 Klar und sauber	1 Komplette Abwesenheit aller Emulsionen und/oder Abscheidungen in beiden Phasen oder oben auf der Öl-Phase.
1b kleine, klare Blasen, die schätzungsweise nicht mehr als 50 % der Trennschicht bedecken. Keine Schlieren, keine Filmbildung oder sonstige Benetzung an der Trennschicht.	2 Wie (1), aber zusätzlich kleine Luftbläschen oder kleine Wassertröpfchen in der Öl-Phase.
2 Schlieren, Filmbildung oder sonstige Benetzung an der Trennschicht	3 Emulsionen und/oder Niederschläge in beiden Phasen oder oben auf der Öl-Phase, und/oder Tropfen in der Wasser-Phase oder an der Wandung anhaftend (ausgenommen die Wandung über der Öl-Phase). In Klammern gesetzt: Menge der Wasserphase
3 Schmäler Saum oder leichte Schaumbildung, oder beides	
4 Dichter Saum oder starke Schaumbildung, oder beides	

Tabelle 4: Wirksamkeit von Copolymeren als Demulgator in einer Mischung aus 95 Gew.-% F2 und 5 Gew.-% Biodiesel

Bsp. Nr.	Copolymer	optische Beurteilung					Dosierung Wirkstoff ppm
		Trenn- schicht	Phasen- trennung		Öl- Phase	Wasser- Phase	
1 (V)	ohne	3-4	14 ml	3	trübe	klar	-
2 (V)	P8	3	18 ml	3	trübe	klar	250
3 (V)	P9	4	16 ml	3	trübe	klar	250
4 (V)	P10	3	18 ml	3	trübe	klar	250
5	P1	1b*	20 ml	3	trübe	klar	250
6	P2	1*	20 ml	3	trübe	klar	250
7	P3	1*	20 ml	3	trübe	klar	250
8	P6	1*	20 ml	3	trübe	klar	250
9	P7	1*	20 ml	3	trübe	klar	250
10	P3	1*	20 ml	3	trübe	klar	250
11	P3	1*	20 ml	3	trübe	klar	100
12	P3	1*	20 ml	3	trübe	klar	50
13	P3	1*	20 ml	3	trübe	klar	25
14	P3	1*	20 ml	3	trübe	klar	10
15	P6	1*	20 ml	3	trübe	klar	250
16	P6	1b*	20 ml	3	trübe	klar	100
17	P6	1b*	20 ml	3	trübe	klar	50
18	P6	1b	20 ml	3	trübe	klar	25
19	P6	2	20 ml	3	trübe	klar	10
20	P2	1*	20 ml	3	trübe	klar	250
21	P2	1b*	20 ml	3	trübe	klar	50
22	P7	1b*	20 ml	3	trübe	klar	250
23	P7	1b*	20 ml	3	trübe	klar	50

5 \* deutliche Phasentrennung bereits nach kurzer Zeit (1 bis 2 Min.)

Tabelle 5: Einfluss unterschiedlicher Mischungsverhältnisse zwischen Mitteldestillat und Biokraftstoff auf das Emulgierverhalten

Beispiel	Mittel-destillat	Biokraftstoff	Copolymer	optische Beurteilung					Dosierung Wirkstoff ppm
				Trennschicht	Phasentrennung	Menge Wasserphase	Öl-Phase	Wasser-Phase	
24 (V)	90 % F1	10 %	-	3-4	3	8 ml	trüb	klar	-
25 (V)	95 % F1	5 %	-	1b	3	20 ml	trüb	klar	-
26	90 % F1	10 %	P3	1	3	20 ml	trüb	klar	10
27 (V)	90 % F2	10 %	-	3-4	3	8 ml	trüb	klar	-
28 (V)	95 % F2	5 %	-	3-4	3	14 ml	trüb	klar	-
29	90 % F2	10 %	P3	1-2 größere klare Luftblasen	3	20 ml	trüb	klar	10
30 (V)	90 % F3	10 %	-	4	3	15 ml	trüb	klar	-
31 (V)	95 % F3	5 %	-	4	3	10 ml	trüb	klar	-
32	90 % F3	10 %	P3	1-2 größere, klare Luftblasen	3	20 ml	trüb	klar	10

## Einfluss des hydroxylgruppenhaltigen Copolymers auf die Wirkung von Kaltfließeigenschaften

- 5 Es wurden ein Mitteldestillat mit einem CFPP von  $-7^{\circ}\text{C}$  und dessen Mischung mit 5 % des beschriebenen Biokraftstoffs (CFPP der Mischung ebenfalls  $-7^{\circ}\text{C}$ ) mit Kaltfließverbesserer und hydroxylgruppenhaltigen Copolymeren untersucht

Tabelle 6: Beeinflussung der Kaltfließeigenschaften durch hydroxylgruppenhaltige Copolymere

10

Beispiel	Brennstofföl	Copolymere			
		300 ppm P8	300 ppm P9	300 ppm P8 + 10 ppm P4	300 ppm P9 + 10 ppm P4
33 (V)	Mitteldestillat	- 16	- 15	- 17	- 17
34	Mitteldestillat + Biokraftstoff	- 17	- 16	- 17	- 16

## Einfluss der hydroxylgruppenhaltigen Copolymeren auf das Emulgierverhalten der Diesel/Biodiesel-Mischung in Anwesenheit von Fließverbesserern

15

Das Emulgierverhalten des Öls F4 mit Zusatz von 5 Gew.-% Biokraftstoff wurde durch die Zugabe von 10 ppm P4 deutlich geändert und zeigte kaum

Emulgierneigung trotz Anwesenheit von 300 ppm eines Fließverbesserers.

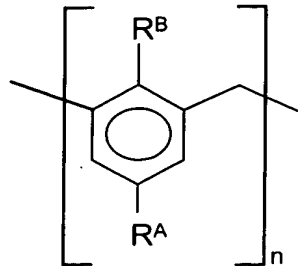
Tabelle 7: Einfluss von Kaltfließverbesserern auf die Emulgierneigung mit und ohne Copolymer C)

Bsp.	Öl	optische Beurteilung					Dosierung Wirkstoff ppm
		Trenn- schicht	Phasen- trennung		Öl-Phase	Wasser-Phase	
35 (V)	F4	1b	20 ml	3	trüb	klar	-
36 (V)	F4+RME	3	18 ml	3	trüb	klar	-
37	F4+RME	1*	20 ml	3	trüb	klar	10
38 (V)	F4+RME	3	18 ml	3	trüb	klar	250
39	F4+RME	1b	20 ml	3	trüb	klar	10
40 (V)	F4+RME	3	18 ml	3	trüb	klar	250
41	F4+RME	1b	20 ml	3	trüb	klar	10

## Patentansprüche:

1. Brennstofföl, enthaltend einen größeren Anteil einer Mischung aus
  - A) einem Mitteldestillat-Brennstofföl, und
  - 5 B) einem Biobrennstofföl,  
sowie einem kleineren Anteil
  - C) eines öllöslichen Copolymers aus Ethylen und mindestens 0,2 bis 35 Mol-%  
einer weiteren olefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens eine freie  
Hydroxylgruppe enthält, und das eine OH-Zahl von 10 bis 300 mg KOH/g  
10 aufweist.
2. Brennstofföl nach Anspruch 1, worin das Mischungsverhältnis A) : B) bei 99:1  
bis 1:99 liegt.
- 15 3. Brennstofföl nach Anspruch 1 und/oder 2, worin die OH-Zahl des Copolymers  
C) zwischen 20 und 250 liegt.
4. Brennstofföl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin das  
Copolymer ein mittleres Molekulargewicht von 700 bis 10.000 g/mol aufweist.  
20
5. Brennstofföl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin der  
Anteil des hydroxyfunktionellen Comonomeren am Copolymeren zwischen 0,5 und  
15 Mol-% liegt.
- 25 6. Brennstofföl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin das  
Copolymer C) neben Ethylen und mindestens einem hydroxyfunktionellen  
Comonomer noch mindestens ein weiteres Comonomer enthält, welches aus der  
Gruppe bestehend aus Vinylestern, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylester,  
Methacrylester, Vinylether oder Olefinen ausgewählt ist.
- 30 7. Brennstofföl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin der  
Gehalt der aus A) und B) bestehenden Mischung an C) von 0,001 bis 5 Gew.-%  
beträgt.

8. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, welche zusätzlich zu den Bestandteilen A), B) und C) noch mindestens ein Alkylphenol-Formaldehydharz der Formel



5

enthalten, worin  $R^A$  für  $C_6$ - $C_{24}$ -Alkyl oder -Alkenyl,  $R^B$  für OH oder  $O-(A-O)_x-H$  mit  $A = C_2$ - $C_4$ -Alkylen und  $x = 1$  bis 50, und  $n$  für eine Zahl von 2 bis 50, insbesondere 5 bis 40 steht.

10

9. Verwendung eines öllöslichen Copolymers aus Ethylen und mindestens 0,2 bis 35 Mol-% einer weiteren olefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens eine freie Hydroxylgruppe enthält, und das eine OH-Zahl von 10 bis 300 mg KOH/g aufweist, als Demulgator in Mischungen aus Mitteldestillat-Brennstoffölen mit

15 Biobrennstoffölen.

## Zusammenfassung

Demulgatoren für Mischungen aus Mitteldestillaten mit Brennstoffölen pflanzlichen oder tierischen Ursprungs

5

Gegenstand der Erfindung sind Brennstofföle, enthaltend einen größeren Anteil einer Mischung aus

A) einem Mitteldestillat-Brennstofföl, und

B) einem Biobrennstofföl,

10 sowie einem kleineren Anteil

C) eines öllöslichen Copolymers aus Ethylen und mindestens 0,2 bis 35 Mol-% einer weiteren olefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens eine freie Hydroxylgruppe enthält, und das eine OH-Zahl von 10 bis 300 mg KOH/g aufweist.